

文章编号: 1004-0609(2006)02-0279-05

(Ti, Al)N 涂层的微观组织和性能^①

陈 利^{1, 2}, 吴恩熙¹, 尹 飞^{1, 2}, 王社权^{1, 2}, 汪秀全¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 株洲钻石切削刀具股份有限公司, 株洲 412007)

摘 要: 采用 EPMA、XRD、SEM、TEM、HR-TEM、EDX、纳米压痕、氧化实验和切削实验研究了磁控溅射在硬质合金基体上沉积 TiN 涂层和 (Ti, Al)N 涂层的微观组织结构和性能。结果表明: TiN 涂层晶粒为喇叭口柱状晶, (Ti, Al)N 涂层为面心立方平直柱状晶, 由于固溶了 Al 元素, (Ti, Al)N 涂层呈 (200) 面择优生长; (Ti, Al)N 涂层在硬质合金基体上无外延生长; (Ti, Al)N 涂层在 800 ℃氧化后形成 Al₂O₃/TiO₂/(Ti, Al)N 的分层结构; (Ti, Al)N 涂层具有更高的硬度和更好的切削性能。

关键词: (Ti, Al)N 涂层; 硬质合金; 外延生长; 氧化性能; 切削性能

中图分类号: TG 410.704

文献标识码: A

Microstructure and properties of (Ti, Al)N coating

CHEN Li^{1, 2}, WU En-xi¹, YIN Fei^{1, 2}, WANG She-quan^{1, 2}, WANG Xiurquan¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zhuzhou Cemented Carbide Cutting Tools Co. LTD., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The properties of magnetron sputtered TiN and (Ti, Al)N coatings grown on cemented carbide substrates were studied by electron probe microanalysis (EPMA), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nanoindentation, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), oxidation experiment and cutting tests. The results show that TiN coating is bell mouth columnar structures and (Ti, Al)N coating is fcc straight columnar structures. The (Ti, Al)N coating shows a fairly strong (200) preferred orientation because Ti atoms in the TiN lattice are substituted by Al atoms. The epitaxial growth is not found between (Ti, Al)N coating and substrate. The (Ti, Al)N coating becomes Al₂O₃/TiO₂/(Ti, Al)N multilayer after oxidated at 800 ℃. The (Ti, Al)N coating exhibits higher hardness, excellent cutting performance compared with TiN coating.

Key words: (Ti, Al)N coating; cemented carbide; epitaxial growth; oxidation properties; cutting properties

高速切削和干式切削等加工技术的发展有力地推动了制造业的技术进步, 刀具硬质涂层材料性能的提高是其关键技术之一^[1, 2]。高硬度和优良的抗氧化能力是刀具涂层的重要性能指标。以 TiN 为代表的陶瓷硬质薄膜已广泛应用于刀具涂层并取得巨大成功^[3~6]。在 TiN 薄膜上加入金属元素(如 Al、Cr、Zr 等)可以进一步提高薄膜的硬度和抗氧化

性, 其中 (Ti, Al)N 薄膜的硬度(约 33 GPa)和高温抗氧化能力(约 900 ℃)均较 TiN 薄膜有很大提高, 成为目前最常用的刀具涂层材料^[7~11]。(Ti, Al)N 涂层的优势是在切削过程中由于热量的作用在涂层表面形成一层致密的、粘结性强的 Al₂O₃ 保护膜并阻止氧进一步扩散至涂层里层, 从而使得合金具有抗高温氧化性^[12~16], 另外, (Ti, Al)N 涂层的热传

① 收稿日期: 2005-06-27; 修订日期: 2005-09-13

作者简介: 陈 利(1980-), 男, 博士研究生

通讯作者: 陈 利; 电话: 0731-8832697; E-mail: chenli_927@126.com

导率低, 切削过程中的热量被加工材料的碎屑带走, 使基体内的热应力降低, 因此刀具可在更高的切削速度下工作^[17, 18]。

本文作者通过对比 TiN 和 (Ti, Al)N 涂层, 研究了 (Ti, Al)N 涂层的微观组织、氧化性能和切削性能。

1 实验

用传统的粉末冶金方法制备 TNMG120408 型号的硬质合金刀片。采用磁控溅射方法在硬质合金基体上沉积 (Ti, Al)N 涂层和 TiN 涂层, 合金靶材中 Ti、Al 的摩尔比为 5: 5。

采用 EMPA、XRD、SEM、纳米压痕 SEM 和 EDX 分别测量了 (Ti, Al)N 涂层 Ti 和 Al 含量, 分析了 TiN 涂层和 (Ti, Al)N 涂层的相结构, 测量了涂层的硬度, 分析了涂层截面的组织结构和在 800 °C 保温 30 h 后的 (Ti, Al)N 涂层原子面分布。

检验涂层性质的重要手段就是测量后刀面的磨损量。用 TNMG120408 型号的涂层刀片连续切削不锈钢 (1Cr18Ni9Ti) 来比较涂层的耐磨性, 切削参数为: $v_c = 220$ m/s, $f = 0.2$ mm/r, $a_p = 0.2$ mm。后刀面的磨损量每隔 3 min 测量一次, 当磨损量超过 0.3 mm 时, 认为刀片失效。

2 结果和分析

2.1 微观组织

用 EMPA 测得 (Ti, Al)N 涂层中 Ti、Al 摩尔比 (轻元素 N 除外) 约为 $Ti_{0.53}Al_{0.47}N$, 和靶材的 Ti、Al 摩尔比大致相当。图 1 所示为亚稳体系 TiN-AlN 相图。由图 1 可以看出, 随 Al 含量不同, (Ti, Al)N 涂层结构不同。当 Ti、Al 摩尔比大于 4: 6 时, Al 原子部分替代 TiN 中 Ti 的位置, 涂层为 TiN 的面心立方结构; 当 Ti、Al 摩尔比小于 3: 7 时, Ti 原子部分替代了 AlN 薄膜中的 Al 原子, 涂层为 AlN 铅锌矿六方结构; 而当 Al 含量介于两者之间时, 两种结构混合出现。本研究所测得的 Ti、Al 摩尔比大于 4: 6, (Ti, Al)N 涂层为 TiN 的面心立方结构, 其 X 射线衍射谱也证明了这点。图 2 所示为衍射角为 20° 时 X 射线小角度衍射所得的 TiN 涂层和 (Ti, Al)N 涂层的 X 射线衍射谱。由图 2 可看出, (Ti, Al)N 涂层呈面心立方结构, 其晶体结构与面心立方的 TiN 基本相同, 但由

于原子半径较小的 Al 原子置换 Ti 原子, 相对 TiN 涂层, (Ti, Al)N 涂层的晶格常数较小 (见表 1), 衍射峰位朝高角度偏移。对于面心立方结构的 TiN 而言, (111) 面为密排面, (220) 面次之, 涂层沿密排面生长具有最低的自由能且择优生长。但在 (Ti, Al)N 涂层中, Al 原子的引入导致晶格常数减小引起的晶格畸变改变了各晶面的晶面能, 产生畸变能, 导致涂层生长的择优取向发生改变。表 2 所列为两种不同 Al 含量涂层沿各晶面生长的织构系数, 织构系数采用以下公式计算:

$$T^* = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{R_{(hkl)}}}{\left[\frac{1}{n} \sum^n \frac{I_{(hkl)}}{R_{(hkl)}} \right]}$$

式中 $I_{(hkl)}$ 和 $R_{(hkl)}$ 分别表示涂层试样实际衍射强度和随机粉末的衍射强度; n 是参考的衍射峰数目;

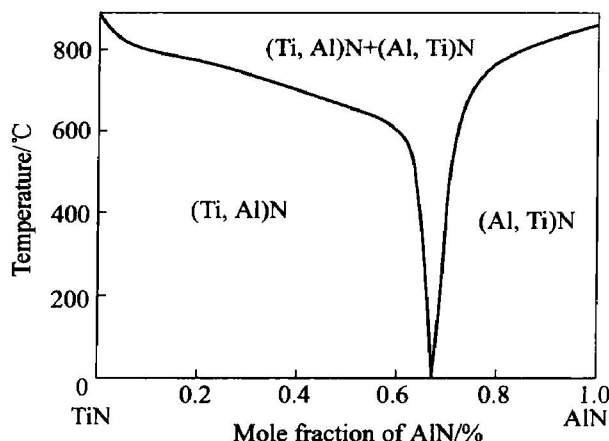


图 1 TiN-AlN 相图

Fig. 1 Phase diagram of TiN-AlN

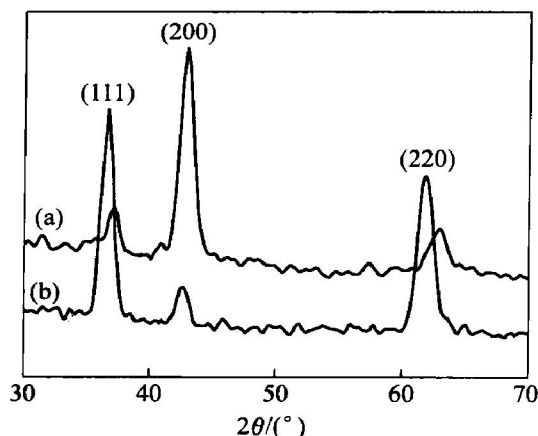


图 2 (Ti, Al)N 单层涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of (Ti, Al)N monolayer coating (a) —(Ti, Al)N; (b) —TiN

织构系数 T^* 大于 1 表示涂层具有该方向的织构, 数值越大, 择优生长越明显。(Ti, Al)N 涂层的 (111)、(220) 面取向减弱, 而 (200) 取向增强, 呈现明显的 (200) 生长织构。纳米压痕法测得 (Ti, Al)N 涂层硬度为 32.4 GPa, TiN 涂层的硬度为 22.7 GPa。(Ti, Al)N 涂层硬度的提高来源于 Al 取代了部分的 Ti 使晶格发生畸变, 从而产生了内应力, 使涂层得到强化。此外, 在 TiN 晶格中加入 Al 原子, 可产生位错钉扎作用, 阻碍位错的运动, 从而造成位错增殖与塞积, 也使涂层得到强化^[19]。

图 3 所示为涂层的截面组织的 SEM 像。由图 3

表 1 两种涂层的晶体取向与晶格常数
Table 1 Crystal orientation and
lattice parameters of two coatings

Coating	Texture coefficient			Lattice constant/nm
	(111)	(200)	(220)	
TiN	1.311 78	0.255 62	1.458 11	0.424 30
(Ti, Al)N	0.675 51	1.439 65	0.892 87	0.418 05

可看出, 两种涂层组织致密, 均与基体紧密结合, TiN 涂层的晶粒结构为喇叭口柱状晶, 在远离基体的方向上, 晶粒直径愈显宽大, 随着沉积时间增加, 喇叭口结构更加明显, 平均晶粒度增加, 但晶粒度趋向于不均匀。晶粒的边缘呈锯齿状, 表明在沉积过程中, 其生长空间受到了周围晶粒的挤压, 不能发育完全。(Ti, Al)N 涂层的晶粒为沿垂直于基体方向生长的、发达的和平直的柱状晶, 在生长方向上尺寸没发生明显变化, 大多数柱状晶贯穿了整个涂层, 晶粒边界平整致密, 晶粒生长完全。

图 4 所示为 (Ti, Al)N 涂层 TEM 形貌及涂层/基体界面的 HR-TEM 照片。由图 4 可看出, 涂层晶粒直径十分细小, 晶粒大小约为 50 nm。而选区电子衍射也表明 (Ti, Al)N 涂层为面心立方结构。HR-TEM 像显示涂层/基体界面处有紊乱区, 晶格发生畸变; 涂层晶格条纹与硬质合金基体中 WC 相和 Co 相的晶格条纹取向不一致, 表明涂层沉积过程在基体上重新形核, 不存在外延生长。与 CVD 涂层在基体上的外延生长不同, PVD 涂层因

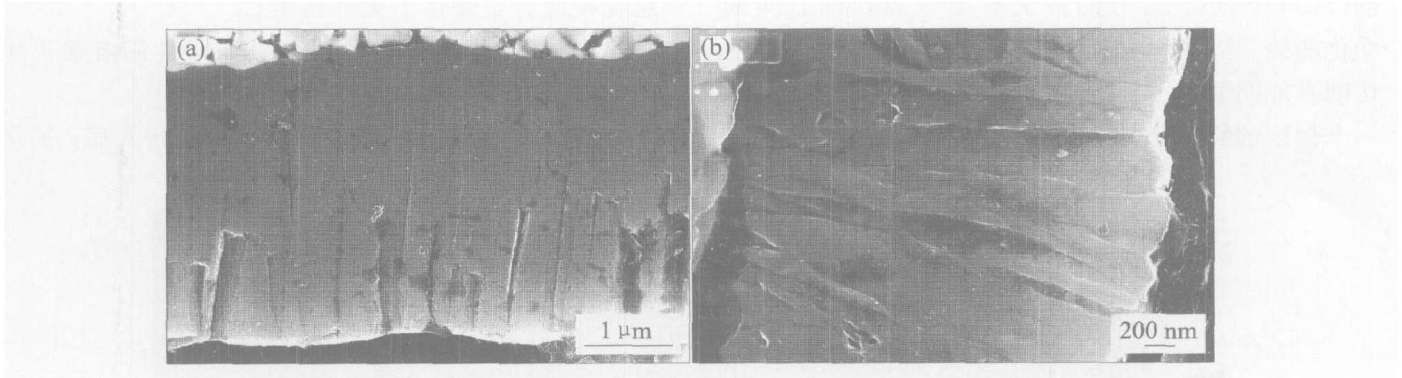


图 3 涂层截面组织的 SEM 像
Fig. 3 SEM images of cross-sectional coatings
(a) —(Ti, Al)N coating; (b) —TiN coating

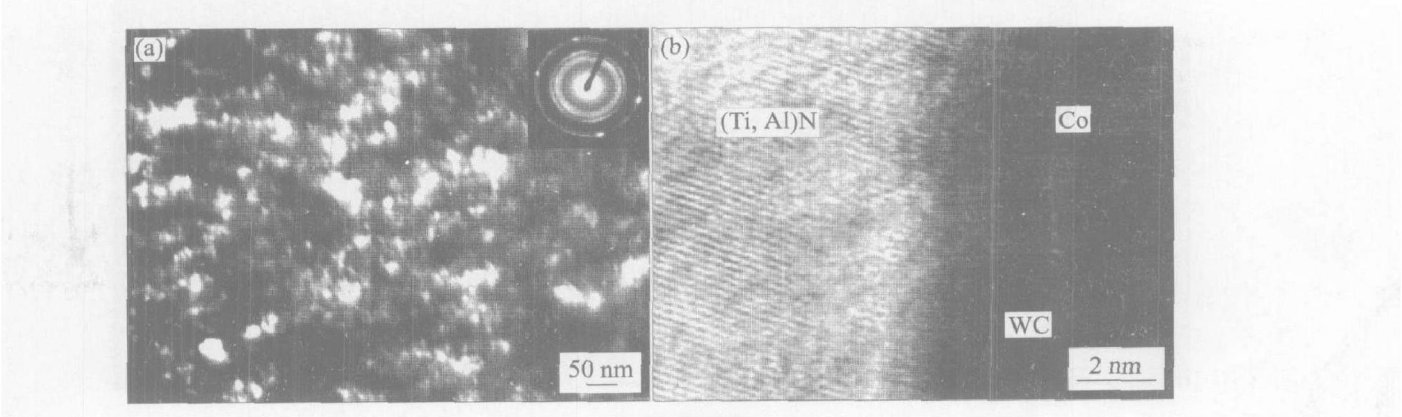


图 4 (Ti, Al)N 涂层的 TEM 暗场像和涂层/基体界面 HR-TEM 像
Fig. 4 TEM dark field image of (Ti, Al)N coating(a) and
HR-TEM image of coating/substrate interface(b)

沉积温度较低不存在外延生长。

2.2 涂层的氧化行为

图 5 所示为 (Ti, Al)N 涂层在 800 °C 于真空气氛中保温 30 h 后涂层结构及元素面扫描分析。由图 5 可看出, 氧化后的涂层很明显的分为 3 层。根据涂层的元素面扫描分析: 氧化后涂层由右及左(涂层由表面到里层)依次为 Al_2O_3 / TiO_2 + 少量 Al_2O_3 / (Ti, Al)N。当 (Ti, Al)N 涂层在 Al 含量足够高(一般认为 Ti、Al 的摩尔比小于 3: 1)及在高温时, (Ti, Al)N 涂层内的 Al 向氧化膜/气体界面扩散与氧反应生成 Al_2O_3 和氧向氧化膜/氮化膜界面扩散与 Ti 反应生成 TiO_2 是同时进行的。由于 Al 含量足够高, 形成了致密完整连续的 Al_2O_3 膜, 对 O_2 向氧化膜/氮化膜界面内的扩散起阻碍作用, 从而阻止了氮化膜的进一步氧化, 这样就形成了 Al_2O_3 / TiO_2 / (Ti, Al)N 的分层结构。

2.3 切削实验

图 6 所示为在 220 m/s 的速度下连续切削不锈钢(1Cr18Ni9Ti)后刀面最大磨损量随切削时间的变化曲线。从图 6 可看出, (Ti, Al)N 涂层刀片的切削性能明显优于 TiN 涂层刀片。切削过程可视为一个微区的物理化学变化过程, 在高速切削时, 刀

尖的温度可达 900 °C, 此时刀具的磨损不仅为机械摩擦磨损(物理过程), 还有氧化磨损及扩散磨损(化学过程)^[20]。(Ti, Al)N 涂层硬度相对较高, 其机械摩擦磨损小于 TiN 涂层。文献[8-10]报道: TiN 涂层在 600 °C 以上会迅速地被氧化为 TiO_2 , TiO_2 氧化生长过程中产生压应力, 且随氧化物的生长压应力增加, 涂层的开裂或剥落。而 (Ti, Al)N 涂层由于 Al 元素的引入大大提高了其在高温下的化学稳定性。且 (Ti, Al)N 涂层的热传导率低, 切削过程中的热量被加工材料的碎屑带走, 使基体内的热应力降低。

3 结论

1) 采用磁控溅射制备的两种涂层的组织致密, 与基体结合紧密, TiN 涂层的晶粒结构为典型的喇叭口结构; (Ti, Al)N 涂层为组织均匀、致密的柱状晶结构, 涂层中 Ti 和 Al 摩尔比为 1: 1 时, 涂层为(200)择优取向的面心立方结构, (Ti, Al)N 涂层在硬质合金基体上无外延生长。

2) (Ti, Al)N 涂层由于 Al 原子的固溶强化作用, 其硬度高于 TiN 涂层。

3) 在 800 °C 于真空气氛中保温 30 h 后, 氧化

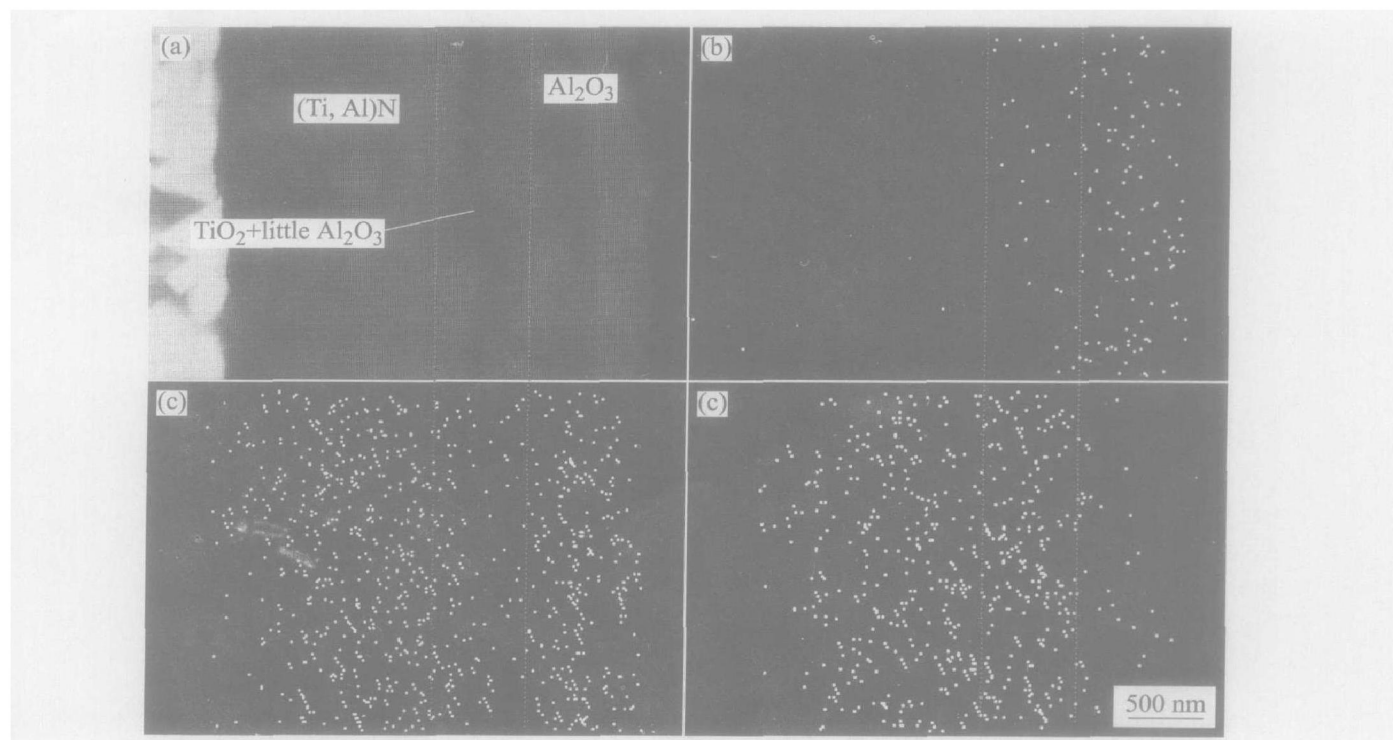


图 5 (Ti, Al)N 氧化层结构的 SEM 像及元素面扫描分析

Fig. 5 SEM images and element planar distribution of (Ti, Al)N coating

(a) —Coating structure after oxidation; (b) —O; (c) —Al; (d) —Ti

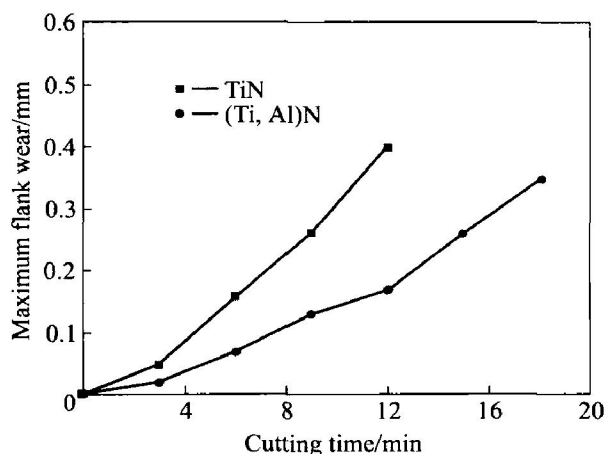


图 6 连续切削时后刀面的最大磨损量
随切削时间的变化曲线

Fig. 6 Change curves of maximum flank
wear with cutting time during
continuous steel turning

后的(Ti, Al)N 涂层形成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/(\text{Ti, Al})\text{N}$ 的分层结构。

4) (Ti, Al)N 涂层由于其高硬度和高抗氧化性, 切削性能优于 TiN 涂层的。

REFERENCES

- [1] Diserens M, Patscheider J, Levy F. Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108-109(1-3): 241-246.
- [2] Plamers J, Stappen M V. Deposition of (Ti, Al)N coatings by means of electron beam ion plating with evaporation of Ti and Al from two separate crucibles [J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 76-77 (1): 363-366.
- [3] Li D, Chu X, Cheng S C, et al. Synthesis of superhard carbon nitride composite coatings[J]. Applied Physics Letters, 1995, 67(4): 203-205.
- [4] Veprek S, Nesladek P, Niederhofer A, et al. Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin the superhardness [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108-109(1-3): 138-147.
- [5] Schneider J M, Sproul W D. Reactive pulsed dc magnetron sputtering and control[J]. Handbook of Thin Film Process Technology, 1998, A5: 1-12.
- [6] Musil J, Hruby H. Superhard nanocomposite $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films prepared by magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 365(1): 104-109.
- [7] Lux B, Colombier C, Altena H, et al. Preparation of alumina coatings by chemical vapour deposition [J]. Thin Solid Films, 1986, 138(1): 49-64.
- [8] Hultman L. Thermal stability of nitride thin films[J]. Vacuum, 2000, 57(1): 1-30.
- [9] Wadsworth I, Smith I J, Donohue L A, et al. Thermal stability and oxidation resistance of TiAlN/CrN multilayer coatings[J]. Surf Coat Technol, 1997, 94-95: 315-321.
- [10] Coll B F, Fontana R, Gates A, et al. (Ti, Al)N advanced films prepared by arc process[J]. Mater Sci Eng A, 1991, A140(1): 816-824.
- [11] Gredic T, Zlatanovic M. Plasma deposition of (Ti, Al)N coatings at various magnetron discharge power levels[J]. Surf Coat Technol, 1991, 48: 25-30.
- [12] Cunha L, Andritschky Ma, Rebouta L, et al. Corrosion of CrN and TiAlN coatings in chloride-containing atmospheres [J]. Surf Coat Technol, 1999, 116-119: 1152-1160.
- [13] Wuhler R, McCredie G, Yeung W Y. On production of nanocrystalline ternary nitride coatings via magnetron sputtering[J]. Mater Sci For, 2003, 426-432 (2): 2473-2478.
- [14] Schaffer E, Kleer G. Mechanical behavior of (Ti, Al)N coatings exposed to elevated temperatures and an oxidative environment [J]. Surf Coat Technol, 2000, 133-134: 215-219.
- [15] Svensson H, Angenete J, Stiller K. Microstructure of oxide scales on aluminide diffusion coatings after short time oxidation at 1050 °C [J]. Surf Coat Technol, 2004, 177-178: 152-157.
- [16] Hornauer U, Richter E, Matz W, et al. Microstructure and oxidation kinetics of intermetallic TiAl after Si⁺ and Mo⁺ ion implantation [J]. Surf Coat Technol, 2000, 128-129(1): 418-422.
- [17] PalDey S, Deevi S C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review [J]. Mater Sci Eng A, 2003, A342(1-2): 58-79.
- [18] Hsieh J H, Liang C, Yu C H, et al. Deposition and characterization of TiAlN and multilayered TiN/ TiAlN coatings using unbalanced magnetron sputtering [J]. Surf Coat Technol, 1998, 108-109(1-3): 132-137.
- [19] Bouzakis K D, Hadjiyiannis S. Wear development on cemented carbide inserts, coated with variable film thickness in the cutting wedge region [J]. Surf Coat Technol, 2004, 188-189(1): 636-643.
- [20] 宋洁冰, 李雪飞, 刘桂金, 等. 涂层硬质合金刀具及其在切削加工中的应用 [J]. 光电对抗与无源干扰, 2002(3): 43-46.

SONG Jiebing, LI Xuefei, LIU Guojin, et al. Coating hard alloy cutting's application in the cutting [J]. Electro-optics & Passive Countermeasures, 2002(3): 43-46.

(编辑 李艳红)